

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-154164

(43)Date of publication of application : 06.06.2000

(51)Int.Cl.

C07C 67/39

B01J 23/52

C07C 67/44

C07C 69/54

C07C 69/66

// C07B 61/00

(21)Application number : 10-329515

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 19.11.1998

(72)Inventor : KIYOURA TADAMITSU  
IO HIROBUMI

## (54) MANUFACTURE OF CARBOXYLATE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a carboxylate in high yield, with reduced use of catalyst quantity, reducing the deactivation of catalyst, useful as monomer for manufacture of synthetic resin by using a catalyst supporting gold on a carrier.

SOLUTION: The reaction of (A) an aldehyde and (B) an alcohol (methanol or ethanol is preferred) in the presence of the oxygen including gas is carried out in the presence of (C) a catalyst carrying gold. The preferable component (A) is (meth)acrolein and the subject ester is (meth)acrylate or the component (A) is glyoxal and the subject ester is glyoxyl acid ester, and the carrier supporting gold is activated carbon, hydrophobic carrier or a hydrophilic carrier modified into hydrophobic carrier, the reaction is carried out at room temperature to 200° C, under atmospheric pressure to 50 atm., for 1 to 20 hrs.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-154164

(P2000-154164A)

(43) 公開日 平成12年6月6日 (2000.6.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 7 C 67/39		C 0 7 C 67/39	4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/52		B 0 1 J 23/52	Z 4 H 0 0 6
C 0 7 C 67/44		C 0 7 C 67/44	4 H 0 3 9
69/54		69/54	Z
69/66		69/66	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-329515

(22) 出願日 平成10年11月19日 (1998.11.19)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 清浦 忠光

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内

(72) 発明者 井尾 博文

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボン酸エステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アルデヒドとアルコールを酸素存在下に反応させ一段の反応操作で効率よくカルボン酸エステルを製造する。

【解決手段】 金を担体上に担持した触媒の存在下中含酸素ガスを酸化剤としてアルコールとアルデヒドを反応させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルデヒドとアルコールを酸素存在下に反応させてカルボン酸エステルを製造するに際し、金を担体上に担持した触媒の存在下に反応させることを特徴とするカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 2】 アルデヒドがアクリレンであり、カルボン酸エステルがアクリル酸エステルである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 アルデヒドがメタアクリレンであり、カルボン酸エステルがメタアクリル酸エステルである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】 アルデヒドがグリオキサールであり、カルボン酸エステルがグリオキシル酸エステルである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】 アルコールがメタノール或いはエタノールである請求項 1～4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】 金を担持する担体が活性炭である請求項 1～5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】 金を担持する担体が疎水性担体或いは親水性担体を疎水性化したものである請求項 1～6 のいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はアルデヒドとアルコールを酸素存在下に反応させ直接一段の反応操作でカルボン酸エステルを製造する方法、より詳細には該反応を実施する際により改良された触媒を使用してカルボン酸エステルを製造する方法に関するものである。アルデヒドとしてのアクリレン或いはメタアクリレンをアルコールと酸素存在下に反応させて得られるアクリル酸エステル或いはメタアクリル酸エステルは各種の合成樹脂を製造する重合用モノマーとして多用され、大量に製造されている極めて重要な化合物である。

## 【0002】

【従来の技術】 従来アルデヒドからのカルボン酸エステルの製造法としては、まずアルデヒドを酸化してカルボン酸とし、これを更にアルコールと反応させて目的物を得る方法が広く実施されている。この方法は反応工程が二段階となり、製造設備の建設費が増大するだけでなく、アルデヒドの酸化工程の収率が充分でない問題点がある。特にメタアクリレンの酸化によるメタアクリル酸の製造工程では、選択率が高々 80% 程度であり、そのうえ、目的物の空時収率が低く、多管式の極めて大型の反応器を必要とする欠点がある。

【0003】 上述した問題点を解決する目的でアルデヒドとアルコールを酸素存在下に反応させる試みが種々行われている。金属パラジウム触媒の存在下にエタノールを酸化すると酢酸エチルが生成することが古くから知られている（工化誌、71 巻 1515、(1968)）。この報告には、エタノールが酸化されて生じたアセトア

ルデヒドがパラジウム触媒によりエタノールと酸素と反応し酢酸エチルを与える反応機構が示されている。同様にメタノールをパラジウム触媒の存在下に酸素と反応させると、反応中間体であるホルムアルデヒドが酸化的エステル化反応により蟻酸メチルになることが報告されている（工化誌、71 巻 1638、(1968)）。また同報告には酸化的エステル化によるカルボン酸エステル合成を液層で行うと、使用するパラジウム触媒の活性低下が認められること等も記載されている。

【0004】 これらの酸化的エステル化反応を、 $\alpha$ 、 $\beta$  不飽和アルデヒドに適用し  $\alpha$ 、 $\beta$  不飽和酸エステルを製造する方法も提案されている（特開昭 57-35856、-35857、-35860）。これらの提案には、使用するパラジウム触媒として、パラジウムに鉛、水銀、タリウム等の卑金属或いは卑金属の化合物と複合することにより目的とする  $\alpha$ 、 $\beta$  不飽和酸エステルの収率を向上させる方法が開示されている。一般的に、パラジウムを液層での不均一系酸化反応に触媒として使用する際にパラジウムに鉛等の卑金属或いは卑金属の化合物を複合して目的物の収率を向上させたり、触媒使用量の低減を計る方法も既に開示されている（特開昭 54-138886）。

【0005】 しかしながら、このような手段を用いても、得られるカルボン酸エステルの収率は充分でなく、更に触媒の使用量も多く、工業的な大規模操作を実施するのは問題がある。例えば、特開昭 57-35856 には、回分式の反応器でメタアクリレン 3.3 g をメタノール 100 cc 中で反応させるのに 5 wt % のパラジウムと 5.3 wt % の酸化鉛を炭酸カルシウムに担持した触媒 4 g を使用する実施例が示されている。即ち、反応に供する原料の仕込み量よりも触媒の使用量が多いという問題点がある。また、この種の貴金属触媒を比較的低い温度で液層で使用すると触媒活性の低下が著しい等の未解決な難点もある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 アルデヒドとアルコールを酸素存在下に反応させカルボン酸エステルを製造する際には、上述の如く、目的物の収率が充分でなく、触媒の使用量が多量であり、また触媒の活性低下も伴う等の問題点があつた。本発明の第一の目的はアルデヒドとアルコールを酸素存在下に反応させカルボン酸エステルを製造するに際し、目的物を高収率で得られ、且つ、触媒の使用量の少ないカルボン酸エステルの製造方法を提供することである。本発明の第二の目的はアルデヒドとアルコールを酸素存在下に反応させカルボン酸エステルを製造するに際し該反応を促進する触媒の活性低下を軽減する方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記した問題点のないアルデヒドとアルコールを酸素存在下に反応

させる方法について種々研究した。その結果、該反応に使用する触媒として担体上に金を担持した金触媒を使用すれば収率よく目的物が得られ、触媒の使用量も従来既知のパラジウム系触媒にくらべ低減できることを見出し本発明を完成するに至った。また、使用する金触媒を疎水性化することにより触媒の活性低下も軽減できることも見出し本発明を完成した。即ち、本発明の要旨とするところは、はアルデヒドとアルコールを酸素存在下に反応させカルボン酸エステルを製造するに際し金触媒の存在下に反応させる方法である。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明はアルデヒドとアルコールを酸素存在下に金触媒を使用しアルデヒド由来のカルボン酸エステルを製造する方法であつて、使用する金触媒に特徴がある。本発明に使用する触媒は金を担体上に担持した触媒であり、使用する担体は活性炭、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、ジルコニア、炭酸カルシウムおよびゼオライトなどが使用されるが、特に活性炭が多用される。使用する活性炭は椰子殻炭、木炭、などの木質系或いは石炭系のいずれでもよい。

【0009】更に、触媒を疎水性化するには、担体としてテフロン（米国Dupont社製）、シリカライト（米国UCC社製）、シリカーアルミナ比が30以上のハイシリカゼオライト、或いは弗化黒鉛などを使用する。或いは、通常の親水性担体を使用した金触媒をポリテトラフルオロエチレン分散液スラリーで処理するか、弗化黒鉛分散液のスプレーなどを噴霧し、乾燥後焼成処理をして触媒を疎水性化する。

【0010】触媒を疎水性化することにより、反応生成水による触媒の活性低下を防止し、長時間触媒を安定的に働かせることができる。担体の形状は、粉体、破碎状或いはタブレットであつて、反応器の型式により適当な形状を選択する。

【0011】本発明の方法に使用する金触媒は金の微粒子を担体に担持したもので通常は以下の方法で調整するのが適当である。

(A) 担体に塩化金酸、ハロゲン化金或いは金錯体などの水可溶性金化合物を水に溶解させた金化合物を含有する水溶液を調製し、前述の担体を水溶液中に投入し含浸させる。金化合物水溶液の濃度は0.01~0.5mol/Lが適当な範囲である。次いで、金塩を含浸した担体をホルムアルデヒド、蟻酸塩或いはヒドラジンなどの還元剤により水溶液中で金塩を還元して触媒を調製する。還元温度は室温~100度Cの範囲が多用される。還元処理は気相中で水素ガスを使用して還元する方法でもよい。気相還元は100~200度Cで実施する。担体上の金の担持量は0.01~10%、より好ましくは0.1~3%の範囲である。金の担持量が上記の範囲以下では触媒活性が低く、上記の範囲以上の場合では担体上の金の粒子径が過大となり触媒の活性が低下する。上

記(A)の方法で調製した担体上の金の粒子径はX線回折のピーク巾から計算して10~30nmの範囲である。

【0012】(B) ハロゲン化金、塩化金酸等の金塩を溶解させた金水溶液に炭酸カリ或いは重炭酸ソーダなどのアルカリ水溶液を攪拌下に添加し水溶液のpHを9~11にし、金の微粒子状物を析出させる。金塩を溶解させた水溶液の濃度は0.01~1mol/Lの範囲が多用される。析出した金微粒子はコロイド状であり放置しても殆ど沈降しない。得られた金の微粒子を分散させた水溶液に上述の担体を投入し析出した金微粒子を吸着させる。次いで、ホルマリン或いはヒドラジンなどの還元剤により金を還元し触媒を調製する。担体上の金微粒子の担持量は(A)の場合と同様に0.1~3%の範囲が多用される。上記(B)の方法で調製した担体上の金微粒子の径は通常7~15nmの範囲であり、一般的に(B)の調製法に依れば金微粒子の径は(A)の調製法より小さい。

【0013】本発明のアルデヒドは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、グリオキザール、メチルグリオキザールなどの脂肪族アルデヒド；アクロレイン、メタアクロレイン、クロトンアルデヒドなどの不飽和アルデヒド；ベンズアルデヒド、トリルアルデヒド、ベンジルアルデヒド、フタルアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなどである。

【0014】本発明のアルコールはメタノール、エタノール、プロパノール、2-エチルヘキサノール、n-オクタノール、エチレングリコール、ブタンジオール、アリルアルコールなどの脂肪族アルコール；ベンジルアルコール、フェノールなどの芳香族アルコールなどである。

【0015】本発明の反応を行う際のアルデヒドとアルコールの使用モル比は、アルデヒド対アルコールが1対3~1対200の範囲が多用される。使用する含酸素ガスは、空気、酸素、或いは酸素を窒素、二酸化炭素などで希釈した混合ガスなどが使用される。触媒の使用量は反応を回分式で実施する場合を例として示すと、アルデヒドを溶解させたアルコール溶液に対し0.5~20wt%の範囲が多用される。

【0016】本発明の反応は室温~200度C、特に40~150度Cが適当な温度範囲として多用される。反応圧は大気圧~50気圧の範囲が多用され、一般に使用するアルコール或いはアルデヒドが使用する反応温度で液層を保つに必要な圧以上である。反応に要する時間は反応温度、触媒の使用量、酸素分圧などにより変化するが、回分式反応の場合で例示すれば1~20時間の範囲である。反応器の形式は懸濁床、固定床或いはトリックルベッドが多用される。

【0017】本発明の方法は酸化反応のため反応熱によ

る反応系の温度上昇がある、このため反応を工業規模で実施する際には反応熱の除去に十分な考慮をばらう必要があり、反応の定温化のために常法による冷却手段を必要とする。反応後の溶液から触媒を分離後、蒸留などの常法により目的物のカルボン酸エステルを単離する。

#### 【0018】

【実施例】以下実施例により本発明をより詳細に説明する。

#### 実施例 1

塩化金酸の 0.1 mol/L 水溶液 5 ml に脱イオン水 25 ml を加え希釈した。この溶液にカルゴン社製活性炭（センタウ）の粉末 10 g を投入し塩化金酸を含浸させた。次いで、上記の懸濁液に 1.5 g の蟻酸ソーダを 40 ml の脱イオン水に溶かした溶液を加え 90 度 C に加熱攪拌した。金担持活性炭を水洗、濾別後乾燥し触媒を調製した。得られた触媒の金担持量は 1.1 wt% で、X-線回折の半値巾から得られた金の平均粒子径は 15 nm であった。攪拌器、還流冷却器、ガス吹き込み管、熱電対を装着した 500 ml セパラブルフラスコを反応器とし、外部から水浴で反応温度を調節した。メタノール 250 ml、メタアクロレイン 10 g、触媒 5 g を反応器に仕込み攪拌しながら空気を吹き込み 45 度 C で反応させた。反応開始後 4 時間でメタアクロレインの転化率は 95% を示し、メタアクリル酸メチルへの選択率は 88 mol% であった。

#### 【0019】実施例 2

0.2 Mol/L の塩化金酸水溶液 5 ml を採りこれを脱イオン水で 50 ml に希釈し炭酸ソーダ水溶液を攪拌しながら添加し塩化金溶液の pH を 10.5 にし、金のコロイド状懸濁液を得た。これに活性炭粉末 10 g を脱イオン水 50 g に懸濁させたものを投入し活性炭上に金の微小沈殿を捕集沈着させた。上記懸濁液を 70 度 C に加熱しホルマリン水溶液を添加攪拌し金塩の還元処理を実施した。活性炭を濾別、水洗後乾燥し触媒を調製した。触媒上の金の担持量は 1.03 wt% であり、X-線回折ピークの半値巾より得た金の平均粒径は 11 nm であった。実施例 1 と同様の反応器を使用しエタノール 250 ml、アクロレイン 10 g、触媒 4 g を反応器に仕込み 45 度 C で 5 時間空気を吹き込み反応させた。反応液を分析した結果、アクロレインの転化率 94%、アクリル酸エチルの選択率 90 mol% であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

// C07B 61/00

識別記号

300

#### 【0020】実施例 3

実施例 2 と同様の触媒を使用し同様の反応器で反応させた。メタノール 250 ml 中に含有量 40% のグリオキザール水溶液 10 g および触媒 3 g を添加し、45 度 C で空気を吹き込みながら 5 時間反応させた。反応液から触媒を分離し、生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、グリオキザールの転化率 90%、グリオキシル酸メチルの選択率 84 mol% であった。

#### 【0021】実施例 4

実施例 2 と同様の触媒を使用する担体のみを疎水性の弗化黒鉛に変えて調製した。金の担持量は 0.98 wt% であった。エタノール 250 ml に 2-フェニルプロピオンアルデヒド 10 g および触媒 4.5 g を実施例 1 と同様の反応器に仕込み 60 度 C で空気を吹き込みながら 5 時間反応させた。触媒を分離した反応液を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、2-フェニルプロピオンアルデヒドの転化率 92%、2-フェニルプロピオン酸エチルの選択率 87 mol% であった。

#### 【0022】実施例 5

実施例 2 と同様の触媒にポリフルオロエチレン分散液を噴霧後 200 度 C で減圧下に乾燥し疎水性の触媒を調製した。実施例 1 と同様の反応器にメタノール 250 ml、メタアクロレイン 10 g および触媒 5 g を仕込み 55 度 C で酸素を吹き込みながら反応させた。反応器の気相部分には別のガス導入管から窒素を導入し気相部分を爆発範囲外に保つた。3 時間反応させた時点でメタアクロレインの転化率 92%、メタアクリル酸メチルへの選択率 88 mol% であった。分離回収した触媒を使用し同様の反応を 4 回繰り返した。2 回目の転化率 88%、3 回目の転化率 86%、4 回目の転化率 87%、選択率 88 mol% で転化率、選択率の大幅な低下は認められず、触媒活性の低下も殆ど認められない。

#### 【0023】

【発明の効果】金を担持した触媒を使用することで、従来既知のパラジウム系触媒に比較し、触媒使用量の低減が可能であり、アルデヒドとアルコールから収率よく効率的にカルボン酸エステルを製造することができる。また、触媒を疎水性にすることにより、触媒を繰り返し使用しても触媒活性の急激な低下を防止することができる。

F I

C07B 61/00

テーマコード(参考)

300